

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(19)

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 184 794
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 85115577.0

(51) Int. Cl.⁴: **C 11 D 3/12, C 11 D 3/08,**
C 11 D 3/37, C 11 D 1/72

(22) Anmeldetag: 07.12.85

(30) Priorität: 10.12.84 DE 3444960

(71) Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,
Postfach 1100 Henkelstrasse 67,
D-4000 Düsseldorf-Holthausen (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 18.06.86
Patentblatt 86/25

(84) Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL

(72) Erfinder: Seiter, Wolfgang, Dr., Lorbeerweg 7,
D-4040 Neuss 21 (DE)
Erfinder: Koch, Otto, Dr., Vogelwarte 15,
D-5653 Leichlingen (DE)

(54) **Körniges Adsorptionsmittel.**

(57) Ein aus

- (a) 60–80 Gew.-% Zeolith
 - (b) 0,1–5 Gew.-% Natriumsilikat der Zusammensetzung
 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:2\text{--}1:3,5$
 - (c) 3–15 Gew.-% Homo- oder Copolymere der Acrylsäure,
Methacrylsäure bzw. Maleinsäure in Form des Natrium-
oder Kaliumsalzes
 - (d) 8–18 Gew.-% Wasser, das bei 145 °C entfernbar ist
 - (e) 0,5–5 Gew.-% Tensid vom Typ der nichtionischen
Polyglykoletherderivate
- bestehendes, körniges Adsorptionsmittel weist eine mittlere Korngrösse von 0,2 bis 1,2 mm und ein Schüttgewicht von 400 bis 700 g/l auf. Staubanteil (Korngrösse unter 0,05 mm) und Grobkorn (über 2 mm) liegen jeweils unter 2 Gew.-%. Das durch Sprühtrocknung hergestellte Produkt kann aufgrund seines hohen Adsorptionsvermögens bis zu 45 Gew.-% an nichtionischen Detergentien aufnehmen, wobei ein schüttfähiges Waschmitteladditiv erhalten wird.

Düsseldorf, den 18. Juli 1985
Henkelstraße 67

0 184 794

Henkel KGaA

ZR-FE/Patente

Dr. Wa-sch

P a t e n t a n m e l d u n g

D 7180 EP

"Körniges Adsorptionsmittel"

Die Erfindung betrifft ein körniges Adsorptionsmittel mit hohem Aufnahmevermögen für flüssige bis pastöse Wasch- und Reinigungsmittel-
bestandteile, insbesondere flüssige bzw. bei Temperaturen unterhalb
40 °C schmelzende nichtionische Tenside, das sich vorzüglich für den
Einsatz in phosphatfreien bzw. phosphatarmen Wasch- und Reinigungsmitteln eignet.

- 10 Nichtionische Tenside besitzen bekanntlich ein sehr hohes Reinigungsvermögen, was sie insbesondere zur Verwendung in Kaltwaschmitteln bzw. 60 °C-Waschmitteln geeignet macht. Ihr Anteil läßt sich bei der allgemein üblichen Waschmittelherstellung mittels Sprühtrocknung jedoch nicht wesentlich über 8 bis 10 Gewichtsprozent
15 hinaus steigern, da es sonst zu einer übermäßigen Rauchbildung in der Abluft der Sprühtürme sowie mangelhaften Rieseigenschaften des Sprühpulvers kommt. Es wurden daher Verfahren entwickelt, bei denen das flüssige bzw. geschmolzene nichtionische Tensid auf das zuvor sprühgetrocknete Pulver aufgemischt bzw. auf eine Trägersubstanz
20 aufgesprüht wird. Als Trägersubstanz wurden lockere, insbesondere sprühgetrocknete Phosphate, Borate bzw. Perborat, Natriumalumosilikat (Zeolith), Siliciumdioxid (Aerosil) oder in bestimmter Weise zuvor hergestellte Salzgemische vorgeschlagen, jedoch weisen alle bekannten Mittel gewisse Nachteile auf. Phosphate sind wegen ihrer
25 eutrophierenden Eigenschaften vielfach unerwünscht. Borate bzw. Perborate besitzen ein nur beschränktes Aufnahmevermögen für flüssige Stoffe, was auch für feinpulvrige Zeolithe gilt, während spezielle Adsorptionsmittel, wie Kieselgur und Aerosil, den Ascheanteil im Waschmittel bzw. auf dem zu reinigenden Gut erhöhen und keinen Beitrag zur Waschwirkung liefern.
- 30

...

- Saugfähige Trägerkörner, die aus mehreren Bestandteilen bestehen und zumeist durch Sprühtrocknung hergestellt werden, sind z.B. aus US 3 849 327, US 3 886 098 und US 3 838 027 sowie US 4 269 722 (DE 27 42 683) bekannt. Diese insbesondere zur Adsorption von nicht-
- 5 ionischen Tensiden entwickelten Trägerkörner enthalten jedoch erhebliche Mengen an Phosphaten, was ihre Einsatzmöglichkeiten einschränkt. Phosphatfreie Trägerkörner sind aus DE 32 06 265 bekannt. Sie bestehen aus 25 bis 52 % Natriumcarbonat bzw. -hydrogencarbonat, 10 bis 50 % Zeolith, 0 bis 18 % Natriumsilikat und 1 bis 20 % Bentonit bzw.
- 10 0,05 bis 2 % Polyacrylat. Der hohe Anteil an Carbonat begünstigt jedoch eine Ausbildung von Calciumcarbonat in hartem Wasser und damit die Bildung von Inkrustationen auf der Textilfaser bzw. den Heizelementen in der Waschmaschine. Außerdem ist das Aufnahmevermögen der vorstehend zitierten Trägerkörner begrenzt. Bei Anteilen von mehr
- 15 als 25 Gewichtsprozent an aufgemischten flüssigen bzw. klebrigen nichtionischen Tensiden nimmt die Rieselfähigkeit der Produkte erheblich ab und ist oberhalb 30 Gewichtsprozent unbefriedigend. Es bestand daher die Aufgabe, ein körniges Adsorptionsmittel zu entwickeln, das die aufgeführten Nachteile vermeidet und ein noch höheres
- 20 Adsorptionsvermögen aufweist. Gegenstand der Erfindung ist ein körniges Adsorptionsmittel mit hohem Aufnahmevermögen für flüssige bis pastöse Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile, gekennzeichnet durch die folgenden Bestandteile:
- 25 (a) 60 bis 80 Gewichtsprozent eines zum Kationenaustausch befähigten, feinkristallinen, synthetischen, gebundenes Wasser enthaltenden Natriumalumosilikats vom Typ des Zeoliths A und/oder Zeoliths NaX,
- 30 (b) 0,1 bis 5 Gewichtsprozent Natriumsilikat der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2$ bis $1 : 3,5$,

...

- (c) 3 bis 15 Gewichtsprozent einer homo- oder copolymeren Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure in Form des Natrium- oder Kaliumsalzes,
- (d) 8 bis 18 Gewichtsprozent bei einer Trocknungstemperatur von 145 °C entfernbare Wasser,
- (e) 0 bis 5 Gewichtsprozent eines nichtionischen, Polyglykoethergruppen aufweisenden Tensids,
- wobei das Adsorptionsmittel eine mittlere Korngröße von 0,2 bis 1,2 mm aufweist und der Anteil mit einer Korngröße von weniger als 0,05 mm nicht mehr als 2 Gewichtsprozent und der Anteil mit einer Korngröße von mehr als 2 mm nicht mehr als 5 Gewichtsprozent beträgt und das Schüttgewicht 400 bis 700 g/l beträgt.
- Der Bestandteil (a), der in Anteilen von 60 bis 80, vorzugsweise 65 bis 75 Gewichtsprozent anwesend ist, besteht aus synthetischem, gebundenes Wasser enthaltendem Natriumalumosilikat, vorzugsweise vom Zeolith A-Typ. Brauchbar ist ferner Zeolith NaX sowie dessen Gemische mit Zeolith NaA, wobei der Anteil des Zeoliths NaX in derartigen Gemischen zweckmäßigerweise unter 30 %, insbesondere unter 20 %, liegt. Geeignete Zeolithe weisen keine Teilchen mit einer Größe über 30 Mikron auf und bestehen zu wenigstens 80 % aus Teilchen einer Größe von weniger als 10 Mikron. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der DE 24 12 837 bestimmt wird, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g.
- Der Bestandteil (b) besteht aus Natriumsilikat der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2$ bis $1 : 3,5$, vorzugsweise $1 : 2,5$ bis $1 : 3,3$. Auch Gemische von Silikaten mit unterschiedlichem Alkaligehalt können verwendet werden, beispielsweise ein Gemisch aus $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2$ und $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2,5 - 3,3$. Der Anteil des Natriumsilikats beträgt 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,2 bis 3 Gewichtsprozent.

...

Der Bestandteil (c) besteht aus einer homopolymeren und/oder copolymeren Carbonsäure bzw. deren Natrium- oder Kaliumsalz, wobei die Natriumsalze bevorzugt sind. Geeignete Homopolymere sind Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und Polymaleinsäure. Geeignete Copolymere sind solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure bzw. Copolymere der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylether bzw. Vinylethylether, ferner mit Vinylestern, wie Vinylacetat oder Vinylpropionat, Acrylamid, Methacrylamid sowie mit Ethylen, Propylen oder Styrol. In solchen copolymeren Säuren, in denen eine der Komponenten keine Säurefunktion aufweist, beträgt deren Anteil im Interesse einer ausreichenden Wasserlöslichkeit nicht mehr als 70 Molprozent, vorzugsweise weniger als 60 Molprozent. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, wie sie beispielsweise in EP 25 551-B1 charakterisiert sind. Es handelt sich dabei um Copolymerisate, die 40 bis 90 Gewichtsprozent Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und 60 bis 10 Gewichtsprozent Maleinsäure enthalten. Besonders bevorzugt sind solche Copolymere, in denen 45 bis 85 Gewichtsprozent Acrylsäure und 55 bis 15 Gewichtsprozent Maleinsäure anwesend sind.

20

Das Molekulargewicht der Homo- bzw. Copolymeren beträgt im allgemeinen 1 000 bis 150 000, vorzugsweise 1 500 bis 100 000. Ihr Anteil an dem Adsorptionsmittel beträgt 3 bis 15 Gewichtsprozent und vorzugsweise 4 bis 12 Gewichtsprozent. Mit steigendem Anteil an Polysäure bzw. deren Salzen nimmt die Beständigkeit der Körner gegen Abrieb zu. Bei einem Anteil von 4 bis 5 Gewichtsprozent wird bereits eine hinreichende Abriebfestigkeit erzielt. Optimale Abriebeigenschaften weisen Gemische mit 8 bis 12 Gewichtsprozent Polysäure bzw. deren Salzen auf.

30

Der bei einer Trocknungstemperatur von 145 °C entfernbare Feuchtigkeitsgehalt beträgt 8 bis 18 Gewichtsprozent, vorzugsweise 10 bis 12 Gewichtsprozent. Weitere vom Zeolith gebundene Anteile an Wasser, die bei höheren Temperaturen frei werden, sind in diesem Betrag nicht enthalten.

35

...

Als fakultativen Bestandteil kann das Adsorptionsmittel nicht-ionische Tenside in Anteilen bis zu 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,5 bis 4 Gewichtsprozent, enthalten. Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere Ethoxylierungsprodukte von linearen oder methylverzweigten (Oxo-Rest) Alkoholen mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Ethylenglykoethergruppen. Brauchbar sind ferner Ethoxylierungsprodukte von vicinalen Diolen, Aminen, Thioalkoholen und Fettsäureamiden, die hinsichtlich der Anzahl der C-Atome im hydrophoben Rest und der Glykoethergruppen den beschriebenen Fettalkohol-ethoxylaten entsprechen. Weiterhin sind Alkylphenolpolyglykoether mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkylrest und 3 bis 10 Ethylenglykoethergruppen brauchbar. Schließlich kommen auch Blockpolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid, die unter der Bezeichnung Pluronic[®] handelsüblich sind, in Betracht. Die nichtionischen Tenside sind üblicherweise dann anwesend, wenn bei der Herstellung der körnigen Adsorptionsmittel von wäßrigen Zeolith-Dispersionen ausgegangen wird, in denen die Tenside als Dispersionsstabilisatoren fungieren. In einzelnen Fällen können die nichtionischen Tenside auch ganz oder teilweise durch andere Dispersionsstabilisatoren ersetzt sein, wie sie in DE 25 27 388 beschrieben sind.

Die mittlere Korngröße des Adsorptionsmittels beträgt 0,2 bis 1,2 mm, wobei der Anteil der Körner unterhalb 0,05 mm nicht mehr als 2 Gewichtsprozent und oberhalb 2 mm nicht mehr als 5 Gewichtsprozent beträgt. Vorzugsweise weisen mindestens 80 Gewichtsprozent, insbesondere mindestens 90 Gewichtsprozent der Körner eine Größe von 0,1 bis 1,2 mm auf, wobei der Anteil der Körner zwischen 0,1 und 0,05 mm nicht mehr als 10 Gewichtsprozent, insbesondere nicht mehr als 5 Gewichtsprozent, und der Anteil der Körner zwischen 1,2 und 2 mm ebenfalls nicht mehr als 10 Gewichtsprozent, insbesondere nicht mehr als 5 Gewichtsprozent beträgt.

Das Schüttgewicht des Adsorptionsmittels beträgt 400 bis 700 g/l, vorzugsweise 500 bis 650 g/l.

...

Das Mittel besteht im wesentlichen aus abgerundeten Körnern, die ein sehr gutes Rieselverhalten aufweisen. Dieses sehr gute Rieselverhalten ist auch dann noch gegeben, wenn die Körner mit großen Anteilen, die bis zu 40 Gewichtsprozent, bezogen auf das Adsorbat, betragen können, an flüssigen bzw. halbflüssigen Waschmittelbestandteilen, insbesondere an nichtionischen Tensiden, imprägniert sind. Hinsichtlich dieser Eigenschaften sind sie den bisher bekannt gewordenen, für Wasch- und Reinigungsmittel als brauchbar vorgeschlagenen Trägermaterialien überlegen.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung erfindungsgemäßen körnigen Adsorptionsmittels. Dieses Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß man einen wäßrigen Ansatz der Bestandteile (a) bis (c) sowie gegebenenfalls (e), der 50 bis 65 Gewichtsprozent Wasser enthält, mittels Düsen in einen Fallraum versprüht und mittels Trocknungsgasen, die eine Eingangstemperatur von 150 bis 280 °C und eine Austrittstemperatur von 50 bis 120 °C aufweisen, auf einen bei 145 °C entfernbaren Feuchtigkeitsgehalt von 8 bis 18 Gewichtsprozent trocknet.

Vorzugsweise beträgt der Wassergehalt des wäßrigen Ansatzes 55 bis 65 Gewichtsprozent. Seine Temperatur beträgt zweckmäßigerweise 50 bis 100 °C und seine Viskosität 5 000 bis 20 000 mPa·s. Der Zerstäubungsdruck liegt meist bei 20 bis 120 bar, vorzugsweise 30 bis 80 bar.

Zweckmäßigerweise verwendet man Zweistoffdüsen, in die außer dem zu versprühenden Ansatz auch Druckluft eingeführt werden kann. Das Trocknungsgas, das im allgemeinen durch Verbrennen von Heizgas oder Heizöl erhalten wird, wird vorzugsweise im Gegenstrom geführt. Bei Verwendung sogenannter Trockentürme, in welche der wäßrige Ansatz in den oberen Teil über mehrere Hochdruckdüsen eingesprüht wird, beträgt die Eingangstemperatur, gemessen im Ringkanal (d.h. unmittelbar vor Eintritt in den unteren Teil des Turmes) 150 bis 280 °C, vorzugsweise 180 bis 250 °C und insbesondere 190 bis 230 °C. Das den Turm verlassende, mit Feuchtigkeit beladene Abgas weist üblicherweise eine Temperatur von 50 bis 120 °C, vorzugsweise 55 bis 105 °C auf.

...

Sofern das Adsorptionsmittel mit nichtionischen Tensiden imprägniert werden soll, können diese sowohl auf das noch warme als auch auf das bereits abgekühlte bzw. nach dem Abkühlen wieder erwärmte Sprühprodukt aufgesprüht werden. Die Abriebfestigkeit und Formkonstanz der Körner ist bei Einhaltung der angegebenen Mengenverhältnisse bzw. Her-
5 stellungsbedingungen so hoch, daß auch die frisch zubereiteten, insbesondere aber die abgekühlten und gegebenenfalls wieder erwärmten, ausgereiften Körner unter den üblichen Sprühmischbedingungen mit den flüssigen Zusatzstoffen behandelt, gemischt und gefördert werden
10 können, ohne daß es zur Bildung von Feinanteilen oder gröberen Agglomeraten kommt.

Nach dem Aufbringen des flüssigen Zusatzstoffes können die Körner gegebenenfalls noch mit feinteiligen Pulvern bestäubt bzw. oberflächlich
15 beschichtet werden. Hierdurch kann die Rieselfähigkeit noch weiter verbessert und das Schüttgewicht geringfügig erhöht werden. Geeignete Puderungsmittel weisen eine Korngröße von 0,001 bis höchstens 0,1 mm, vorzugsweise von weniger als 0,05 mm auf und können in Anteilen von 0,03 bis 3, vorzugsweise 0,05 bis 2 Gewichtsprozent, bezogen auf das
20 mit Zusatzstoff beladene Adsorptionsmittel angewendet werden. In Frage kommen z.B. feinpulvrige Zeolithe, Kieselsäureaerogel (Aerosil[®]), farblose oder farbige Pigmente, wie Titandioxid sowie andere, bereits zum Pudern von Körnern bzw. Waschmittelteilchen vorgeschlagene Pulvermaterialien, wie feinpulvriges Natriumtripolyphosphat,
25 Natriumsulfat, Magnesiumsilikat und Carboxymethylcellulose.

Man kann die körnigen Adsorptionsmittel nach dem Aufbringen der Zusatzstoffe auch mit einem Film aus wasserlöslichen Polymeren überziehen. Brauchbare Überzugsmittel sind z.B. wasserlösliche Cellulose-
30 ether bzw. die als Bestandteil (b) genannten Polymeren sowie Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon und Polyacrylamid.

Die zu adsorbierenden Zusatzstoffe können aus bekannten nichtionischen Tensiden bestehen, wie sie üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln verwendet werden. Weitere geeignete Zusatzstoffe sind organi-
35 sche Lösungsmittel, mit denen das Reinigungsvermögen von Wasch- und Reinigungsmitteln insbesondere gegenüber fettigen Verschmutzungen

...

verbessert wird und die auf diese Weise einem körnigen Reinigungsmittel problemlos einverleibt werden können. Aber auch empfindliche Stoffe, wie Enzyme, Biocide, Duftstoffe, Bleichaktivatoren, Avivagemittel, optische Aufheller sowie anionische oder kationische Tenside können nach vorherigem Lösen bzw. Dispergieren in organischen Lösungsmitteln bzw. den flüssigen oder geschmolzenen nichtionischen Tensiden den Adsorptionsmitteln zugemischt werden. Diese Stoffe dringen zusammen mit dem Lösungs- bzw. Dispergiermittel in das poröse Korn ein und sind auf diese Weise gegen Wechselwirkungen mit anderen Pulverbestandteilen geschützt.

Statt durch Sprühtrocknung können die erfindungsgemäßen Adsorptionsmittel auch durch Aufbaugranulierung hergestellt werden, beispielsweise indem man den pulverförmigen Zeolith (a), eine wäßrige Lösung des Natriumsilikats (b) sowie eine wäßrige Lösung der polymeren Carbonsäure (c) bzw. deren Salz in ein Wirbelbett einbringt und darin granuliert und trocknet. Diese Aufbaugranulierung kann sowohl kontinuierlich wie chargenweise durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen Adsorptionsmittel zeichnen sich durch günstige Korneigenschaften, insbesondere durch eine gute Rieselfähigkeit und hohe Kornfestigkeit aus. Hinsichtlich ihrer Kornfestigkeit unterscheiden sie sich vorteilhaft von solchen Granulaten, die lediglich aus Alumosilikat und homo- bzw. copolymeren Carbonsäuren bestehen. Überraschend ist dabei insbesondere, daß bereits geringe Anteile an Natriumsilikat (Komponente b) von 0,1 bis 0,2 Gew.-% eine deutliche Verbesserung der Kornstabilität bewirken. Diese Eigenschaft ist insofern von erhöhter Bedeutung, da das Adsorptionsmittel bei der Weiterverarbeitung, insbesondere beim Aufbringen von nichtionischen Tensiden, in den Mischvorrichtungen mechanisch bearbeitet wird und ein stärkerer Abrieb möglichst verhindert bzw. eingeschränkt werden soll.

...

B e i s p i e l e

1. In einem mit Rührvorrichtung ausgerüsteten Ansatzbehälter wurden die folgenden Bestandteile gemischt:

5

302,2 kg einer Dispersion, enthaltend 45,0 Gewichtsprozent Zeolith NaA, 1,5 Gewichtsprozent eines mit 5 Mol Ethylenoxid umgesetzten C_{12} - C_{18} -Fettalkohols, 0,3 Gewichtsprozent NaOH und 53,2 Gewichtsprozent Wasser,

10

45,0 kg einer 40-gewichtsprozentigen Lösung eines Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymerisat-Natriumsalzes,

11,3 kg einer 34,5-gewichtsprozentigen Lösung von Natriumsilikat der Zusammensetzung $Na_2O : SiO_2 = 1 : 3,3$,

41,5 kg enthärtetes Wasser.

15

Der verwendete Zeolith wies eine Partikelgröße von 1 bis 8 Mikron auf, wobei der Anteil über 8 Mikron 6 Gewichtsprozent betrug. Anteile über 20 Mikron lagen nicht vor. Als Polycarbonsäure wurde ein Copolymerisat aus Acrylsäure und Maleinsäure mit einem Molekulargewicht von 70 000 (Sokalan[®]) in Form des Natriumsalzes zum Einsatz gebracht.

20

25

Die eine Temperatur von 82 °C und eine Viskosität von 9 500 mPa·s aufweisende Aufschlämmung wurde mit einem Druck von 40 at in einem Turm versprüht, in dem Verbrennungsgase mit einer Temperatur von 226 °C (gemessen im Ringkanal) dem Sprühprodukt entgegengeführt wurden. Die Austrittstemperatur des Trockengases betrug 57 °C. Das den Sprühturm verlassende körnige Adsorptionsmittel wies die folgende Zusammensetzung auf:

30

74,5 Gewichtsprozent Zeolith NaA (entspricht 68,4 Gewichtsprozent wasserfreier Substanz),

9,0 Gewichtsprozent Copolymerisat-Na-Salz,

2,0 Gewichtsprozent Natriumsilikat,

35

12,2 Gewichtsprozent Wasser (bei 145 °C entfernbare),

2,3 Gewichtsprozent ethoxylierter Fettalkohol.

...

Das durch Siebanalyse ermittelte Kornspektrum ergab die folgende Gewichtsverteilung:

	mm	über 1,6	bis 0,8	bis 0,4	bis 0,2	bis 0,1	unter 0,1
5	Gew.-%	0	1	37	53	9	0

Das Litergewicht betrug 550 g/l.

Die Körner wurden in einer Sprühmischapparatur, bestehend aus einer gegen die Horizontale geneigten, mit Mischorganen und Sprühdüsen ausgerüsteten zylindrischen Trommel (LÖDIGE-Mischer) mit einer geschmolzenen Mischung nichtionischer Tenside besprüht. Die Temperatur des Adsorptionsmittels betrug 20 °C, die der Tensidschmelze 50 °C. Das Tensidgemisch bestand aus 30,1 Gewichtsprozent Talgalkohol mit 5 EO (Ethylenoxidgruppen), 34,6 Gewichtsprozent Talgalkohol mit 14 EO und 35,3 Gewichtsprozent eines Oleylalkohol-Cetylalkohol-Gemisches (JZ 53) mit 7 EO.

Zum Vergleich wurde ein lockeres, speziell für die Aufnahme von nichtionischen Tensiden entwickeltes Natriumtripolyphosphat des Handels (Thermphos L[®]), ein handelsübliches Adsorptionsmittel auf Basis eines sprühgetrockneten Natriumcarbonat-Natriumbicarbonat-Gemisches (Snowlite[®]) mit sehr hohem Adsorptionsvermögen sowie ein pulverförmiger, sprühgetrockneter Zeolith NaA mit gleichem Kornspektrum wie im Fall des erfindungsgemäß eingesetzten Zeoliths verwendet.

Zur Bestimmung des Rieselverhaltens wurde 1 Liter des Pulvers in einem an seiner Auslauföffnung verschlossenen Trichter mit folgenden Abmessungen gefüllt.

	Durchmesser der oberen Öffnung	150 mm
	Durchmesser der unteren Öffnung	10 mm
	Höhe des konischen Trichterbereiches	230 mm
5	Höhe des unten angesetzten zylindrischen Bereichs	20 mm
	Neigungswinkel des konischen Bereiches (gegen Horizontale)	73 °

10 Als Vergleichssubstanz wurde trockener Seesand mit folgendem Kornspektrum gewählt.

mm	über 1,5	bis 0,8	bis 0,4	bis 0,2	bis 0,1
Gew.-%	0,2	11,9	54,7	30,1	3,1

15 Die Auslaufzeit des trockenen Sandes nach Freigabe der Ausflußöffnung wurde mit 100 % angesetzt.

Die aufgesprützten Mengen an nichtionischem Tensid, die Schüttdichte der behandelten Pulver und die Ergebnisse des Rieseltests sind
20 Tabelle I zu entnehmen. Dabei zeigt sich zunächst, daß das Eindiffundieren des nichtionischen Tensids in das Trägerkorn einige Zeit in Anspruch nimmt, weshalb das Rieselverhalten zweckmäßigerweise erst 24 Stunden nach dem Austragen des Behandlungsgutes aus dem Sprühmischer bestimmt wird. Ferner zeigt sich, daß keines der
25 Vergleichsprodukte zur Aufnahme von 40 Gewichtsprozent nichtionischem Tensid geeignet ist, während das erfindungsgemäße Produkt bei dieser Zusatzmenge nach 24 Stunden eine gute Rieselfähigkeit besitzt, die in der Größenordnung der Rieselfähigkeit eines sprühgetrockneten Waschmittels üblicher Zusammensetzung liegt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die tatsächlichen Gehalte der erfindungsgemäßen Proben an nichtionischem Tensid noch um den Betrag von 2,3 Gewichtsprozent höher liegen als die der Vergleichsproben, da bereits die Trägerkörner gemäß Beispiel 1 diese Menge an nichtionischem Tensid enthalten. Die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Mittel ist daher
30 offensichtlich.
35

...

Adsorptionsmittel	Tensid Gew.-%	Schüttgewicht g/l		Rieseltest nach	
		15 min.	24 Std.	15 min.	24 Std.
5 Mittel nach Beispiel 1	25	611	580	80	72
	35	715	685	100	71
	40	721	719	0	63
Tripolyphosphat	30	630	491	0	0
10 Snowlite [®]	25	595	575	85	82
	35	656	640	81	77
	40	585	553	0	0
Zeolith	25	780	776	0	0

Tabelle I

...

2. Wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde eine Aufschlammung, enthaltend 35 Gew.-% Wasser, sprühgetrocknet. Die Temperatur der Aufschlammung betrug 83,5 °C und die Viskosität bei dieser Temperatur 9200 mPa·s. Das Trockengas wies eine Temperatur von 230 °C am Turmeingang und von 58 °C am Turmausgang auf. Das sprühgetrocknete saugfähige Granulat wies folgende Zusammensetzung auf (GT = Gewichtsteile):

46,7 GT	Zeolith NaA (bezogen auf wasserfreier Substanz)
5,0 GT	Copolymerisat (Natriumsalz)
0,14 GT	Natriumsilikat
1,56 GT	ethoxylierter Talgalkohol (5 EO)
0,6 GT	Natriumsulfat
13,6 GT	Wasser, davon 8,9 GT bei 145 °C entfernbare

67,6 GT

Der verwendete Zeolith wies eine Partikelgröße von 1 bis 8 Mikron auf, wobei der Anteil über 8 Mikron 6 Gew.-% betrug. Anteile über 20 Mikron lagen nicht vor. Als Polycarbonsäure wurde ein Copolymerisat aus Acrylsäure und Maleinsäure mit einem mittleren Molekulargewicht von 70 000 (Sokalan CP5 [®]) in Form des Natriumsalzes zum Einsatz gebracht. Als ethoxylierter Fettalkohol wurde ein mit 5 Mol Ethylenoxid (EO) umgesetzter Talgalkohol (30 % Cetylalkohol, 70 % Stearylalkohol) verwendet.

Das durch Siebanalyse ermittelte Kornspektrum ergab die folgende Gewichtsverteilung:

...

mm	über	bis	bis	bis	bis	unter
	1,6	0,3	0,4	0,2	0,1	0,1

Gew.-%	0	2	40	50	8	0
--------	---	---	----	----	---	---

Das Litergewicht betrug 540 g/l.

67,6 Gewichtsteile des Granulats wurden in einem Sprühmischapparat, bestehend aus einer gegen die Horizontale geneigten, mit Mischorganen und Sprühdüsen ausgerüsteten zylindrischen Trommel (LÖDIGE-Mischer) mit einer geschmolzenen Mischung nichtionischer Tenside besprüht. Die Temperatur des Granulats betrug 20 °C, die der Tensidschmelze 50 °C. Das Tensidgemisch bestand aus 4,1 Gewichtsteilen Talgalkohol mit 5 EO, 20 Gewichtsteilen eines Laurylalkohol-Myristylalkohol-Gemisches (2 : 1) mit 5 EO, und 8,3 Gewichtsteilen eines mit 7 EO umgesetzten Oleylalkohol-Cetylalkohol-Gemisches. Nach dem Abkühlen wurde ein nichtklebendes, körniges Produkt erhalten, dessen Rieselfähigkeit trotz eines Gehaltes an insgesamt 34 Gew.-% flüssigem nichtionischem Tensid ausgezeichnet war und innerhalb der Fehlergrenzen den Werten gemäß Beispiel 1 entspräche. Das Schüttgewicht betrug 740 g/l.

...

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Körniges Adsorptionsmittel mit hohem Aufnahmevermögen für flüssige
bis pastöse Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile, gekennzeichnet
5 durch die folgenden Bestandteile:
- (a) 60 bis 80 Gewichtsprozent eines zum Kationenaustausch befähig-
ten, feinkristallinen, synthetischen, gebundenes Wasser enthal-
tenden Natriumalumosilikats vom Typ des Zeoliths A und/oder
10 Zeoliths NaX,
- (b) 0,1 bis 5 Gewichtsprozent Natriumsilikat der Zusammensetzung
 $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2$ bis $1 : 3,5$,
- 15 (c) 3 bis 15 Gewichtsprozent einer homo- oder copolymeren Acryl-
säure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure in Form des Natrium-
oder Kaliumsalzes,
- (d) 8 bis 18 Gewichtsprozent bei einer Trocknungstemperatur von
20 145°C entfernbare Wasser,
- (e) 0 bis 5 Gewichtsprozent eines nichtionischen, Polyglykol-
ethergruppen aufweisenden Tensids,
- 25 wobei das Adsorptionsmittel eine mittlere Korngröße von 0,2 bis
1,2 mm aufweist und der Anteil mit einer Korngröße von weniger
als 0,05 mm nicht mehr als 2 Gewichtsprozent und der Anteil mit
einer Korngröße von mehr als 2 mm nicht mehr als 5 Gewichtspro-
zent beträgt und das Schüttgewicht 400 bis 700 g/l beträgt.

...

2. Mittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Bestandteile

- 5 65 bis 75 Gewichtsprozent der Komponente (a),
 0,2 bis 3 Gewichtsprozent der Komponente (b),
 4 bis 12 Gewichtsprozent der Komponente (c),
10 10 bis 16 Gewichtsprozent der Komponente (d),
 0,5 bis 4 Gewichtsprozent der Komponente (e).

10 3. Mittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß min-
destens 80 Gewichtsprozent, insbesondere mindestens 90 Gewichts-
prozent der Körner eine Größe von 0,1 bis 1,2 mm aufweisen, wo-
bei der Anteil der Körner von 0,1 bis 0,05 mm sowie von 1,2 bis
2 mm jeweils nicht mehr als 10 Gewichtsprozent, insbesondere nicht
mehr als 5 Gewichtsprozent beträgt.

15 4. Mittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß dessen
Schüttgewicht 500 bis 650 g/l beträgt.

20 5. Mittel nach Anspruch 1 bis 4, worin der Anteil der Komponente (b)
1 bis 3 Gewichtsprozent beträgt.

6. Mittel nach Anspruch 1 bis 4, worin die Komponente (c) aus Poly-
acrylsäure oder deren Copolymeren mit Maleinsäure besteht.

25 7. Verfahren zur Herstellung eines körnigen Adsorptionsmittels mit
hohem Aufnahmevermögen für flüssige bis pastöse Wasch- und Reini-
gungsmittelbestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß man einen
wäßrigen Ansatz der Bestandteile (a) bis (c) sowie gegebenenfalls
(e), der 50 bis 65 Gewichtsprozent Wasser enthält, mittels Düsen
30 in einen Fallraum versprüht und mittels Trocknungsgasen, die eine
Eingangstemperatur von 150 bis 280 °C und eine Austrittstemperatur
von 50 bis 120 °C aufweisen, auf einen bei 145 °C entfernbaren
Feuchtigkeitsgehalt von 8 bis 18 Gewichtsprozent trocknet.

...

- 5 8. Adsorptionsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es mit 2 bis 45 Gewichtsprozent, bezogen auf das Behandlungsprodukt, mit mindestens einem nicht-ionischen Tensid sowie dessen Gemischen mit weiteren, in Wasch- und Reinigungsmitteln üblichen Zusatzstoffen imprägniert ist.
- 10 9. Mittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Zusatzmittel aus Verbindungen der Klasse Enzyme, Biocide, Bleichaktivatoren, Avivagemittel, optische Aufheller sowie anionische und kationische Tenside ausgewählt ist.
- 15 10. Mittel nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das mit dem nichtionischen Tensid bzw. Zusatzmittel behandelte Adsorptionsmittel mit einem feinpulvrigen Beschichtungsmittel überzogen ist.